

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月12日  
Date of Application:

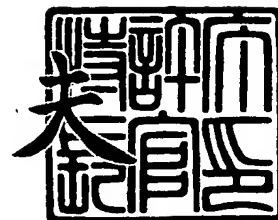
出願番号 特願2003-067157  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-067157]

出願人 三洋電機株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3108346



【書類名】 特許願

【整理番号】 NPX1030006

【提出日】 平成15年 3月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 井上 尊夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 板谷 昌治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 三宅 雅秀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 藤本 正久

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100105474**【弁理士】****【氏名又は名称】** 本多 弘徳**【電話番号】** 03-5561-3990**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108589**【弁理士】****【氏名又は名称】** 市川 利光**【電話番号】** 03-5561-3990**【選任した代理人】****【識別番号】** 100115107**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高松 猛**【電話番号】** 03-5561-3990**【選任した代理人】****【識別番号】** 100090343**【弁理士】****【氏名又は名称】** 栗宇 百合子**【電話番号】** 03-5561-3990**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 092740**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0102133**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウム塩を含む電解質とを具備したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記カルシウム塩が、イミド塩およびスルホン酸塩の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記イミド塩が、アルキルスルホニルイミド塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記アルキルスルホニルイミド塩が、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカルシウム  $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 前記スルホン酸塩が、アルキルスルホン酸塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 前記アルキルスルホン酸塩が、トリフルオロメタンスルホネートカルシウム  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 前記負極が、カルシウム金属、カルシウム合金、カルシウム酸化物、珪素、炭素、遷移金属の硫化物の少なくともひとつを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池にかかり、特にカルシウムを活物質とする非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池

の研究が盛んに行われている。

#### 【0003】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な合金もしくは炭素材料、珪素材料などを負極活物質とし、層状のコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、あるいはスピネル型のマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質材料とするとともに、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機溶媒に  $\text{LiBF}_4$  や  $\text{LiPF}_6$  等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたものを用いたリチウムイオン電池で代表される非水電解質電池は、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化が期待されている。

#### 【0004】

また、硫黄を正極活物質として用い、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属よりなる負極と、非水電解質とを用いた電池も提案されている（特許文献1参照）

#### 【0005】

その一方で、エネルギー密度という観点から、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属あるいはアルミニウムなどの軽金属を負極活物質として用いる研究が行われている。

#### 【0006】

イオン伝導媒体としてリチウムイオンに代えてカルシウムイオンを用いた場合、反応電子数が大きくまた安価であるという利点がある。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開 2002-75446 号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このようにカルシウムイオンを活物質として用いた電池も提案されているものの、実際に実現されているカルシウムイオンを活物質として用いた電池は、正極

として硫化物や酸化物を用いたものしか報告されておらず、容量も 200 mA h / g 以下と小さかった。

このようにカルシウムイオンを活物質として用いた電池も提案されているものの、実際に実現されているカルシウムイオンを活物質として用いた電池は、過塩素酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ) などの過塩素酸塩を電解質として用いたものであった。

#### 【0009】

また、過塩素酸カルシウムは過酸化物の塩であり、化学的に不安定であって酸素を放出し易い性質をもっているため、実際に電解質として用いるには危険性が高く、このようなカルシウムの過酸化物塩を電解質として用いた非水電解質電池は、実用に供し得る程度のもではなかった。

#### 【0010】

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、その目的の第1は高容量の非水電解質電池を提供することにある。

また目的の第2は、安全性の高い非水電解質電池を提供することにある。

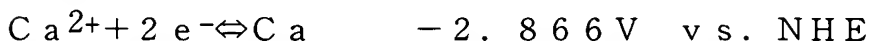
#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明の非水電解質電池は、硫黄を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウム塩を含む非水電解質とを具備したことを特徴とする。

#### 【0012】

カルシウムイオンの酸化還元電位は、以下に示すように、標準水素電極基準 (Normal hydrogen electrode, NHE) に対して -2.866 V と低い。また  $\text{Ca}$  イオン1モルの酸化あるいは還元に対して電子は2モル移動するため高エネルギー密度が期待できるイオン種である。



活物質として用いられる硫黄はカルシウムと組み合わせた場合、742 mA h / g という高い理論容量を持っており、高エネルギー密度が期待できる。

ここで正極を構成する材料の組成としては、硫黄が少量でも含有されていれば

よいものとする。ただし硫黄は導電性が十分でないため、導電性を高めて充放電特性を向上させるためには、正極に導電剤を添加させることが好ましく、このような導電剤としては、例えば、導電性の炭素材料などを用いることができる。なお、このように導電性の炭素材料を添加するにあたり、その添加量が少ないと、正極における導電性を十分に向上させることができない。一方、その添加量が多くなり過ぎると、正極における硫黄の割合が少なくなって高い容量が得られなくなる。このため導電剤として炭素材料を用いる場合、正極合剤全体の5～84質量%好ましくは5～54質量%、さらに好ましくは、5～20質量%の範囲になるように炭素材料を添加する。

#### 【0013】

望ましくは、前記カルシウム塩が、イミド塩およびスルホン酸塩の少なくとも一方を含む。

イミド塩あるいはスルホン酸塩は、過塩素酸カルシウムに比べて安定であり、酸素の放出も少ないため、電解質として安全性の高いものであるため、安全性が高く高容量の非水電解質電池を提供することが可能となる。

なお、非水電解質としてカルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を有機溶媒に溶解した形態（電解質溶液）、あるいはまたこれにさらに室温溶融塩を添加した形態であるのが望ましいが、カルシウムのイミド塩またはカルシウムのスルホン酸塩を含む固体電解質の形態であってもよい。

#### 【0014】

また、望ましくは前記電解質が、カルシウムのスルホニルイミド塩を含むものを含み、これにより、安全かつ高容量の電池を実現することができる。

#### 【0015】

前記カルシウムのスルホニルイミド塩としては、カルシウムのアルキルスルホニルイミド塩が望ましい。

#### 【0016】

また、このカルシウムのアルキルスルホニルイミド塩としては、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]_2$

$\text{N}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2$ から選択される少なくとも1種を含むのが望ましい。

【0017】

さらにまた、前記電解質としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカルシウム  $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  を含むものが特に望ましい。

【0018】

また、前記スルホン酸塩としては、アルキルスルホン酸塩が望ましい。

【0019】

また、このアルキルスルホン酸塩としては、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3)_2$ から選択される少なくとも1種を含むものが望ましい。

【0020】

また、前記電解質が、トリフルオロメタンスルホネートカルシウム  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  を含むものがさらに望ましい。

【0021】

ここで、カルシウムのイミド塩あるいはスルホン酸塩は、一種類で使用してもよいが、また二種類以上を組み合わせ使用してもよい。なおこの電解質は有機溶媒に好ましくは、0.1から1.5M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

この濃度を用いることにより、実験結果から安定で高容量の電池を提供できることがわかっている。

【0022】

非水電解質で用いられる有機溶媒（非水溶媒）としては、環状エステル、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどのエステル類、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル類、アミド類などがあげられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート（ $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CO}$ ）、プロピレンカーボネート（ $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}_2\text{CO}$ ）、ブチレンカーボネート（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2\text{CO}$ ）などがあげられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いるこ

とが可能で、トリフルオロプロピレンカーボネート ( $\text{CF}_3\text{CHCH}_2\text{O}_2\text{CO}$ ) などがあげられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート ( $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ )、エチルメチルカーボネート ( $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}$ )、ジエチルカーボネート ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$ )、メチルプロピルカーボネート ( $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{CO}$ )、エチルプロピルカーボネート ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{CO}$ )、メチルイソプロピルカーボネート ( $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{CHO})\text{CO}$ ) などがあげられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。エステル類としては酢酸メチル ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ )、酢酸エチル ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ )、酢酸プロピル ( $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ )、プロピオン酸メチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ )、プロピオン酸エチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ )、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$ ) などがあげられる。上記の環状エーテル類としては1, 3-ジオキソラン ( $(\text{CH}_2)_3\text{O}_2$ )、4-メチル-1, 3-ジオキソラン ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}_2$ )、テトラヒドロフラン ( $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ )、2-メチルテトラヒドロフラン ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ )、プロピレンオキシド ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$ )、1, 2-ブチレンオキシド ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ )、1, 4-ジオキサン ( $(\text{CH}_2)_4\text{O}_2$ )、1, 3, 5-トリオキサン ( $(\text{CH}_2)_3\text{O}_3$ )、フラン ( $(\text{CH})_4\text{O}$ )、2-メチルフラン ( $(\text{CH})_3\text{CCH}_3\text{O}$ )、1, 8-シネオール ( $\text{CH}_3\text{CO}((\text{CH}_2)_4\text{CH})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )、クラウンエーテルなどがあげられる。また、鎖状エーテルとしては、1, 2-ジメトキシエタン ( $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2)_2$ )、ジエチルエーテル ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ )、ジプロピルエーテル ( $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ )、ジイソプロピルエーテル ( $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{O}$ )、ジブチルエーテル ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ )、ジヘキシルエーテル ( $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{O}$ )、エチルビニルエーテル ( $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )、ブチルビニルエーテル ( $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ )、メチルフェニルエーテル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ )、エチルフェニルエーテル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )、ブチルフェニルエーテル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$ )、ペンチルフェニルエーテル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_5\text{H}_{11}$ )、メトキシトルエン ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ )、ベンジルエチルエーテル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ )、ジフェニルエーテル ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ )、ジベンジルエーテル ( $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$ )、*o*-ジメトキシベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}$

H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、1, 2-ジエトキシエタン ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、1, 2-ジブトキシエタン ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、ジエチレングリコールジメチルエーテル ((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>O)、ジエチレングリコールジエチルエーテル ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O)、ジエチレングリコールジブチルエーテル ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O)、1, 1-ジメトキシメタン ((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)、1, 1-ジエトキシエタン ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>) トリエチレングリコールジメチルエーテル ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>)などが挙げられる。ニトリル類としては、アセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN)、アミド類としては、ジメチルホルムアミド (HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)などである。また、これらを2種以上混合した混合溶媒も有効である。

### 【0023】

さらに、非水電解質には、以下に示すような、融点60℃以下の室温溶融塩を含有するのが望ましい。この室温溶融塩としては、好ましくは、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルアリルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(Allyl)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CF<sub>3</sub>CO)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>))、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(Allyl)(CF<sub>3</sub>CO)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>))、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(CF<sub>3</sub>CO)N<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>))、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド ((

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ )、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル) アセトアミド ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド ( $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミド ( $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート ( $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{BF}_4^-$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスフェート ( $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2) + (\text{CH}_3)\text{PF}_6^-$ ) から選択される少なくとも1種以上を含むことを特徴とする。

#### 【0024】

また、カルシウムを活物質とする負極すなわちカルシウムを吸蔵または放出可能な負極としては、カルシウム金属、カルシウム合金、カルシウム酸化物、珪素、炭素、遷移金属の硫化物のうち少なくとも1種を含むものが望ましい。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

まず、ビス(トリフルオロメチルスルホニル) イミドカルシウム  $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  をプロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL) および、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) との混合溶媒 (体積比 EC:DMC = 50:50) に溶解させた非水電解質の導電率を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0026】

一方、同様に、トリフルオロメタンスルホネートカルシウム  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  についても、プロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL) および、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) との混合溶媒に溶解させた非水電解質の導電率を測定した。

#### 【0027】

この結果を次表 1 に示す。この結果カルシウムのイミド塩である  $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  は、カルシウムのスルホン酸塩である  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  に比べ導電率が高く、前者の方が優れている。

【0028】

【表 1】

塩	導電率 (mS/cm)	
	$\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$	$\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
PC	2.42	2.15
$\gamma$ -BL	6.55	1.0
EC/DMC	7.59	3.9

これらの実験結果から、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  よりも、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  のほうが、導電率が高い。従って本発明の電池には、カルシウムのスルホン酸塩よりも、カルシウムのイミド塩が好適である。

【0029】

(実施例 1)

#### 1. 正極の作製

活物質としての硫黄 (S) 50 質量%、導電剤としてのケッチェンブラック 45 質量%、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム 4 質量%、増粘剤としてカルボキシ-メチル-セルロースが 1 質量%となるように混合し、合剤とし、これに水を加えスラリーを調整した。

次いで、このスラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布し、真空下において 50℃で乾燥し、水を蒸散させ、正極 (硫黄を活物質として含む正極) を形成した。

【0030】

#### 2. 負極の作製

カルシウム金属板を所定の大きさにカットし、カルシウム金属からなる対極としての負極 (カルシウムを活物質とする負極) とした。

一方リチウム金属板を所定の大きさにカットし、リチウム金属からなる参照極

を用意した。

### 【0031】

#### 3. 非水電解質の調製

ビス（トリフルオロメチルスルホニルイミド）カルシウム  $\text{Ca}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$  を  $\gamma$ -ブチロラクトン（ $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$ ）に 1 モル／リットルの濃度で溶解させて電解液を調製し、非水電解質を用意した。

### 【0032】

#### 4. 試験セルの作製

上述のようにして作製した正極にリードを取り付け、作用極としての正極 12a とし、上述のようにして作製された負極にリードを取り付け、対極としての負極 11 とし、上述のように作製されたリチウム金属にリードをとりつけて参照極 13 とし、上記非水電解質 14 を試験セル容器 10 内に注液して図 1 に示すような試験セルを形成した。15 はセパレータである。

### 【0033】

#### 5. 試験

上述のようにして作製した試験セルを、室温で電流密度  $0.025 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で  $0 \text{ V}$ （ $\text{vs. Li/Li}^+$ ）まで定電流放電を行った。

このときの放電特性を図 2 に示す。この放電曲線から、硫黄の放電容量は、 $500 \text{ mAh/g}$  と大きかった。

### 【0034】

また、前記実施の形態では、非水電解質として、有機溶媒に電解質を溶解させた非水電解質を用いた非水電解質電池に適用した例について説明したが、固体電解質を用いたポリマー電池（高分子固体電解質電池）に適用することも可能である。

### 【0035】

#### 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、硫黄を正極活物質として用いることにより、イオン伝導媒体としてカルシウムを用いた、安全で高容量の非水電解質電池を形成することが可能となる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明の実施例の非水電解質電池の試験セルを示す斜視図である。

**【図 2】**

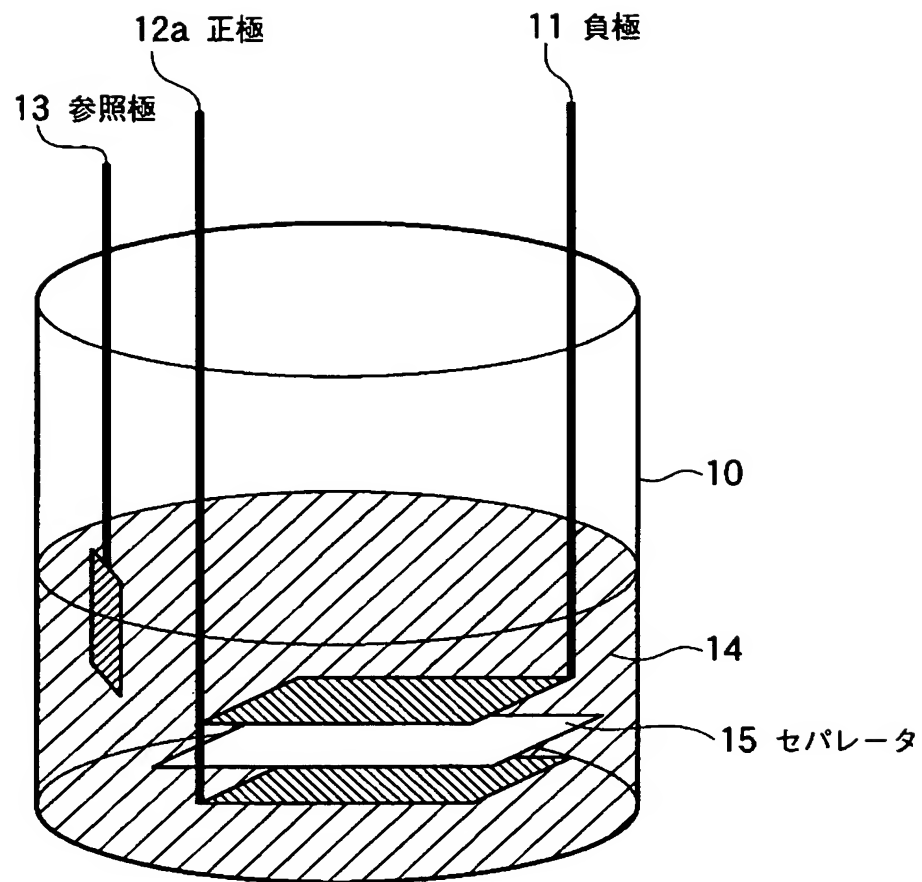
本発明実施例の試験セルの放電曲線を示す図である。

**【符号の説明】**

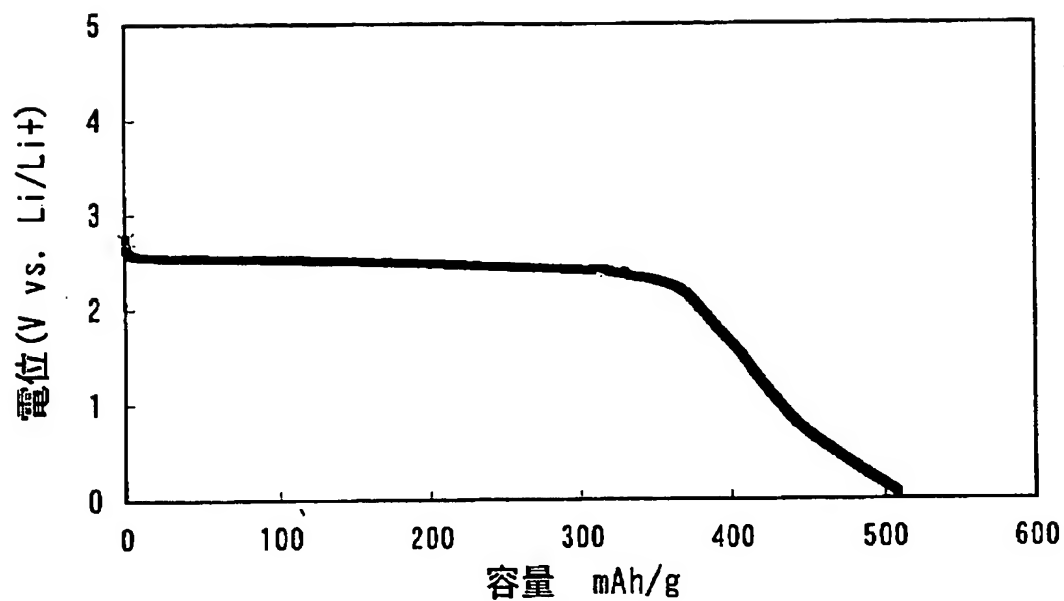
- 1 0 試験セル容器
- 1 1 負極
- 1 2 a 正極
- 1 3 参照極
- 1 4 非水電解質
- 1 5 セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

図2 硫黄の放電曲線  $\gamma$ -ブチロラクトンを用いた場合

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、高容量で、安全性の高い非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 この非水電解質電池は、硫黄を活物質として含む正極と、カルシウムを活物質とする負極と、カルシウム塩を含む電解質とを具備している。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 6 7 1 5 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社